

# 采用 As<sub>2</sub> 和 As<sub>4</sub> 模式的新型全固源 InAsP 分子束外延生长

任在元 郝智彪 何为 罗毅

(清华大学电子工程系 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 在国产分子束外延设备的基础上, 利用新型阀控裂解 As 源炉, 对 As<sub>2</sub> 和 As<sub>4</sub> 的生长特性进行了全面的研究。以 As<sub>2</sub> 和 As<sub>4</sub> 两种模式, 在(001)InP 衬底上生长了高质量的 InAsP 体材料和 InAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>/InP 多量子阱样品。材料质量用 X 射线衍射(XRD)以及室温和低温的光致发光(PL)测定。实验发现, 两种模式生长的样品的晶体结构质量相当, 但 As<sub>2</sub> 的吸附系数明显大于 As<sub>4</sub> 的吸附系数。另外, 用 As<sub>2</sub> 模式生长的多量子阱样品的室温光学特性优于 As<sub>4</sub> 模式生长的样品, 但在低温时, 二者几乎相同, 这是由 As<sub>4</sub> 较为复杂的生长机制所引入的缺陷造成的。

**关键词:** 全固源分子束外延; InAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>/InP 量子阱; As<sub>2</sub>; As<sub>4</sub>

**EEACC:** 0520D; 0520X; 2530C

中图分类号: TN 304. 054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)01-0057-04

## 1 引言

近来, InAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> 应变多量子阱材料受到特别关注, 因为与 InGaAsP/InP 异质结相比, 它有较大的导带不连续<sup>[1]</sup>, 从而使得 InAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> 应变多量子阱激光器可以得到较高的特征温度<sup>[2]</sup>, 多量子阱电吸收调制器有较高的饱和功率<sup>[3]</sup>。InAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> 应变多量子阱材料可以用多种外延方法生长, 包括金属有机物气相外延 (metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE), 气源分子束外延(gas source molecular beam epitaxy, GSMBE), 金属有机物分子束外延 (metalorganic molecular beam epitaxy, MOMBE) 以及全固源分子束外延(solid source molecular beam epitaxy, SSMBE) 等。较低的生长温度和对环境的最低限度的污染使得全固源分子束外延具有很好的发展前景。与其他外延技术相比, 全固源分子束外延技术在费用、安全性、可操作性以及材料质量等方面都具有相当优势, 成为最有希望的外延技术之一。

在使用阀控裂解源炉进行固源分子束外延生长

时, 砷束流可有两种形态, 即砷的四聚体(As<sub>4</sub>)和二聚体(As<sub>2</sub>)。早期对 GaAs 的研究表明, 由于 As<sub>2</sub> 生长机制比较简单, As<sub>2</sub> 的吸附系数大于 As<sub>4</sub> 的吸附系数, 并且用 As<sub>2</sub> 生长的外延材料质量优于用 As<sub>4</sub> 生长的外延材料<sup>[4]</sup>。近期一些关于 InP 基材料的报道并不支持这种观点<sup>[5]</sup>, 但他们的研究并不全面。

因此, 本文在国产固源分子束外延设备的基础上, 利用新型阀控裂解源炉生长 InAsP 体材料和 InAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>/InP 量子阱材料, 对 As<sub>2</sub> 和 As<sub>4</sub> 的生长特性进行了全面的研究。

## 2 实验

实验所用设备为国产 IV 型分子束外延设备, 砷源炉、磷源炉分别为从法国 RIBER 公司购进的 VAC 500、KPC 250 阀控裂解源炉。磷源炉由红磷坩埚、白磷冷凝器、裂解区以及阀门机构构成。这种新型结构有效地解决了传统固态磷源的磷束流难以控制、磷源消耗快、白磷易燃等问题。砷源炉按裂解区(cracker) 温度不同有两种工作模式: As<sub>4</sub> 模式

任在元 男, 1975 年出生, 硕士研究生, 研究方向为新型 MBE 生长技术。

罗毅 男, 1960 年出生, 教授、博士生导师, 从事半导体光电子学方面的研究。

2001-06-18 收到, 2001-07-11 定稿

©2002 中国电子学会

( $T_{\text{cracker}} = 500^{\circ}\text{C}$ ) 和  $\text{As}_2$  模式 ( $T_{\text{cracker}} = 950^{\circ}\text{C}$ ). 根据四级质谱测量, 在  $\text{As}_4$  和  $\text{As}_2$  模式中, 砷束流中的  $\text{As}_2/\text{As}_4$  比分别是 0.61 和 3.85.

生长之前, 将红磷原位转化为足够数量的白磷以供生长之用. 我们在 n 型(001) InP 衬底上分别以  $\text{As}_4$  和  $\text{As}_2$  模式生长了两组  $\text{InAs}_{y}\text{P}_{1-y}$  体材料样品, 其中  $\text{As}_4$  模式生长温度为  $520^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{As}_2$  模式生长温度为  $500^{\circ}\text{C}$ . 在去氧化层后, 先生长 300nm 的 InP 缓冲层, 然后生长约  $2.5\mu\text{m}$  的  $\text{InAs}_{y}\text{P}_{1-y}$ . 在生长 InP 缓冲层与  $\text{InAs}_{y}\text{P}_{1-y}$  之间, 有 30s 的停顿以使得砷束流稳定. 其中, InP 层的生长速率约为  $0.93\mu\text{m}/\text{h}$ .

另外, 以  $\text{As}_4$  和  $\text{As}_2$  模式生长了两组非故意掺杂的  $\text{InAs}_{y}\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  多量子阱材料, 阵数为 3, 两种模式的生长温度均为  $500^{\circ}\text{C}$ . 阵和垒的宽度分别设计为 6 和 10nm, 在  $\text{InAsP}$  量子阱的生长前后分别有 30s 的停顿. 量子阱之上为 100nm 的 InP 盖层.

样品的结构特性由 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD) 来测量, 通过拟合测量曲线来确定外延层的组分和厚度; 对量子阱样品进行了室温和低温( $10\text{K}$ ) 的光致发光测量(photoluminescence, PL), 以确定其光学特性.

### 3 结果与讨论

图 1 为两组  $\text{InAsP}/\text{InP}$  体材料样品的砷组分与 V 族束流比  $F_{\text{As}}/(F_{\text{As}} + F_{\text{P}})$  的关系曲线.  $\text{As}_4$  模式的生长温度( $520^{\circ}\text{C}$ ) 高于  $\text{As}_2$  模式的生长温度( $500^{\circ}\text{C}$ ), 如果  $\text{As}_4$  和  $\text{As}_2$  的吸附系数相同,  $\text{As}_4$  模式样品中的砷组分应大于  $\text{As}_2$  模式. 但从图 1 可以看出结果恰恰相反, 这说明  $\text{As}_2$  的吸附系数明显大于  $\text{As}_4$  的吸附系数. 两种模式下生长的  $\text{InAsP}/\text{InP}$  体材料样品的高分辨率 XRD 摆摆曲线中都可以看到很窄的  $\text{InAsP}$  衍射峰, 其典型 FWHM 约为  $54''$ , 这说明外延层具有很好的晶体质量.

无论用  $\text{As}_4$  还是用  $\text{As}_2$ , 生长的  $\text{InAs}_{y}\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  多量子阱样品的 XRD 摆摆曲线都可以看到明显的卫星峰, 甚至卫星峰之间的小峰, 并且测量曲线和拟合曲线符合得很好, 说明外延层有很好的晶体质量以及结构特性. 图 2 是在  $\text{As}_4$  模式下生长的  $\text{InAs}_{y}\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  多量子阱材料的双晶摇摆曲线和拟合曲线, 其中拟合所用参数为  $y = 0.44$ , 阵宽 5.9nm, 垒宽 10nm, InP 盖层厚 92nm.

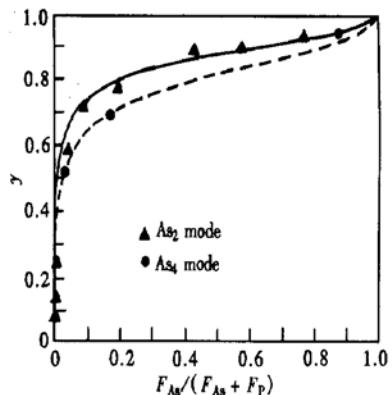


图 1  $\text{InAsP}$  外延层砷组分与 V 族束流比  $F_{\text{As}}/(F_{\text{As}} + F_{\text{P}})$  的关系

Fig. 1 The arsenic mole fraction of  $\text{InAsP}$  versus the incident flux ratio of group V elements for  $\text{As}_2$  and  $\text{As}_4$

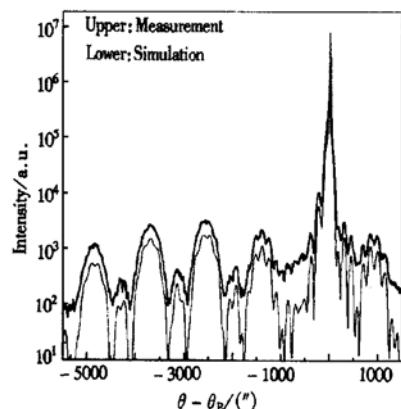


图 2  $\text{InAs}_{y}\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  多量子阱材料的双晶摇摆曲线和拟合曲线

FIG. 2 DCXRD rocking curve and simulation curve of sample  $\text{InAs}_{y}\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  MQW grown under  $\text{As}_4$  mode

图 3 是由摇摆曲线拟合得到的  $\text{InAsP}$  量子阱中 As 组分与 V 族束流比  $F_{\text{As}}/(F_{\text{As}} + F_{\text{P}})$  的关系曲线. 从图中可以清楚地看出,  $\text{As}_2$  的吸附系数大于  $\text{As}_4$  的吸附系数, 这与  $\text{InAsP}$  体材料的结论是一致的. 比较图 1 和图 3 可以发现, 在相同的 As 束流下体材料和量子阱材料的 As 组分并不相同. 这是因为量子阱材料中有应变使得 As 组分变小; 而图 1 中的体材料样品由于厚度较大(约  $2.5\mu\text{m}$ ), 其应变已经弛豫, 故应变的影响很小.

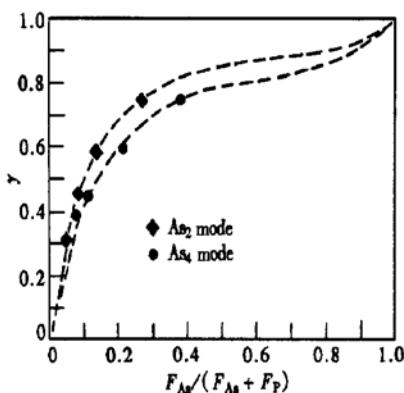


图3 InAsP量子阱中As组分与V族束流比 $F_{As}/(F_{As}+F_P)$ 的关系曲线

Fig. 3 The arsenic mole fraction in  $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$  well versus the incident group V element flux ratio for the InAsP / InP MQW samples

我们还对  $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$ /InP 多量子阱样品进行了室温和低温(10K)光致发光测试. 图4为两组样品的室温光致发光谱(PL)的 FWHM 的比较. 其中, 最小的 FWHM 为 30.3meV( $\text{As}_2$  模式), 与以前的报道相当<sup>[6]</sup>. 可以看出,  $\text{As}_2$  模式样品的 FWHM 小于  $\text{As}_4$  模式样品, 这说明用  $\text{As}_2$  模式生长的材料的光

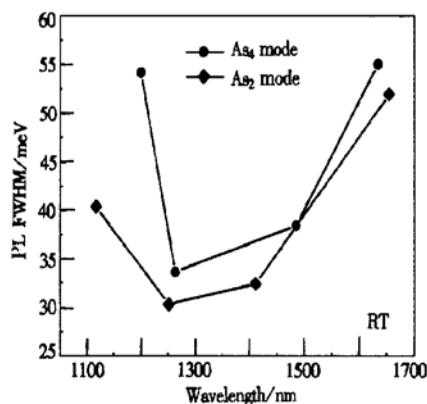


图4 室温光致发光谱的 FWHM 的比较

Fig. 4 Room temperature PL FWHM versus PL peak wavelength for InAsP/InP MQW samples

学特性在室温下优于  $\text{As}_4$  模式生长的材料. 这是因为  $\text{As}_4$  吸附机制比较复杂, 容易在外延层中引入缺陷, 造成了材料的光学特性变差. 另外, 在长波长方向, 两组样品的 FWHM 都变大. 这是因为随着  $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$  阵中 As 组分逐渐增大, 晶格失配引入了更多的缺陷. 图5是两组样品的低温(10K)PL谱的 FWHM 的比较, 两者均在 8.5meV 左右, 并没有明显差别. 多量子阱材料低温 PL 谱的 FWHM 主要受

量子阱界面的粗糙度以及阱宽和组分波动的影响, 图5说明两种模式生长的样品的结构质量相差不大, 这与 XRD 的测量结果是一致的.

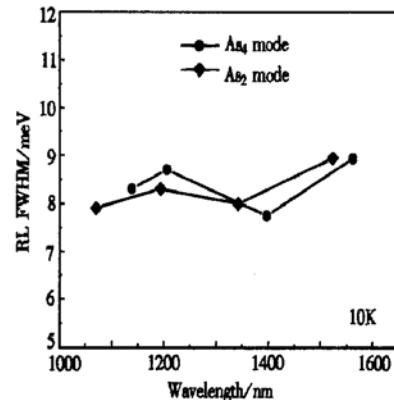


图5 低温(10K)光致发光谱的 FWHM 的比较

Fig. 5 10K PL FWHM versus PL peak wavelength for InAsP/InP MQW samples

## 4 结论

本文在国产分子束外延设备的基础上, 采用新型全固源分子束外延技术在  $\text{As}_2$  和  $\text{As}_4$  两种模式下生长了高质量的  $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$  体材料和  $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$ /InP 多量子阱材料, 结果表明用  $\text{As}_2$  或  $\text{As}_4$  生长对外延材料的晶体质量没有影响; 但  $\text{As}_2$  的吸附系数大于  $\text{As}_4$  的吸附系数, 并且因为  $\text{As}_4$  吸附机制比较复杂, 容易在外延层中引入缺陷使材料的光学特性变差.

## 参考文献

- [1] Schneider R P Jr, Wessels B W. J Electron Mater, 1991, 20: 1117
- [2] Yamamoto Mitsuo, Yamamoto Norio, Nakano Junichi. IEEE J Quantum Electron, 1994, 30: 554
- [3] Mei X B, Loi K K, Wieder H H, et al. Appl Phys Lett, 1996, 68: 90
- [4] Foxon C T, Joyce B A. Surf Sci, 1975, 50: 434
- [5] Johnson F G, Wicks G W, Viturro R E, et al. J Vac Sci Technol, 1993, B11: 823
- [6] Dagnall G, Shen J J, Kim T-H, et al. J Electron Mater, 1999, 28: 933

## Solid Source Molecular Beam Epitaxy Growth of InAsP Using As<sub>2</sub> and As<sub>4</sub> Modes

Ren Zaiyuan, Hao Zhibiao, He Wei and Luo Yi

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Department of Electronic Engineering,  
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Growth properties of As<sub>2</sub> and As<sub>4</sub> mode based upon a home-made MBE system are reported. High quality InAsP bulk film and InAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>/InP quantum wells are grown on (001) InP substrate under As<sub>2</sub> and As<sub>4</sub> modes, respectively. X-ray diffraction (XRD) measurements and simulations reveal the high structural quality of the samples grown under both As<sub>2</sub> and As<sub>4</sub> modes, while the adsorption efficiency of As<sub>2</sub> is found to be higher than that of As<sub>4</sub>. The optical properties of samples are measured by room temperature and 10K photoluminescence (PL). The room temperature PL properties of samples grown using As<sub>2</sub> mode in the whole composition range are obviously improved compared with the samples grown using As<sub>4</sub> mode, but the 10K PL properties are comparable. The difference is attributed to the different quantity of defects introduced into the epi-layers during the growth because of the relatively complicated growth mechanism of As<sub>4</sub> mode.

**Key words:** solid source molecular beam epitaxy (SSMBE); InAs<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>/InP quantum well; As<sub>2</sub>; As<sub>4</sub>

**EEACC:** 0520D; 0520X; 2530C

**Article ID:** 0253-4177(2002)01-0057-04

---

Ren Zaiyuan male, was born in 1975. He is currently pursuing the Master degree in E&E Department, Tsinghua University. His research interests are MBE technology.

Luo Yi male, was born in 1960. He is a professor and a tutor of PhD candidate of Tsinghua University. His research interests are the study of semiconductor and optoelectronics.

Received 18 June 2001, revised manuscript received 11 July 2001

©2002 The Chinese Institute of Electronics